

⑤

Int. Cl. 2:

**C 07 C 119/048**

C 07 C 118/02

①

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DT 26 24 285 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 26 24 285**

⑫

Aktenzeichen:

P 26 24 285.3

⑬

Anmeldetag:

31. 5. 76

⑭

Offenlegungstag:

22. 12. 77

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑮ ⑮

⑯

Bezeichnung:

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Isocyanaten

⑰

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑱

Erfinder:

Horn, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 6945 Hirschberg;  
Koehler, Waldemar, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;  
Bittler, Rolf, Dipl.-Chem. Dr., 6900 Heidelberg

**DT 26 24 285 A 1**

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Isocyanaten aus organischen Aminen und Phosgen in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln, wobei die Reaktionslösung teilweise im Kreislauf geführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man das Phosgen der im Kreislauf geführten Reaktionslösung zumischt und das erhaltene Reaktionsgemisch und die Amine oder Aminlösung der Misch- und Reaktionszone so zuführt, daß in dieser eine Energiedissipationsdichte von 5 bis 1000 kJoule je  $\text{m}^3$  rückgeführten Reaktionsgemisches plus zugeführter Aminlösung erzeugt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Anteil von 5 bis 100 % des aus Reaktionslösung, phosgenhaltigem Lösungsmittel und Frischphosgen erhaltenen Reaktionsgemisches mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 40 m/Sek und das Amin oder die Aminlösung mit einer Geschwindigkeit von 0,3 bis 30 m/Sek der Misch- und Reaktionszone zugeführt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Misch- und Reaktionszone aus einem Treibstrahl des Reaktionsgemisches aus Reaktionslösung, zugesetztem Phosgen und zugesetztem phosgenhaltigen Lösungsmittel besteht, in den das Amin oder die Aminlösung einverleibt wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Treibstrahl beim Austritt aus der Düse eine Geschwindigkeit von 1 bis 40 m/Sek aufweist und das Amin oder die Aminlösung mit einer Geschwindigkeit von 0,3 bis 30 m/Sek dem Treibstrahl zugeführt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis der Gesamtmenge aus zugesetztem Phosgen, zugesetztem phosgenhaltigen Lösungsmittel und der im Kreislauf geführten Reaktionslösung zu zugeführtem Amin oder Aminlösung 300 : 1 bis 1 : 1 beträgt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Amine aromatische Mono-, Di- und/oder Polyamine verwendet.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als aromatische Di- und/oder Polyamine 4,4'-Diaminodiphenyl, 1,4- und 1,3-Phenylendiamin, 1,5- und 1,8-Naphthylendiamin, 2,4- und 2,6-Toluyldiamin und die entsprechenden Isomerengemische, 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-Diaminodiphenylmethan und die entsprechenden Isomerengemische und Gemische aus Diaminodiphenylmethanen und Polyphenyl-polymethylen-polyaminen verwendet.

Zeichn.

BASF Aktiengesellschaft *M*

### Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Isocyanaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten aus organischen primären Aminen und Phosgen in Gegenwart inerter organischer Lösungsmittel unter Rückführung der Reaktionsmischung, wobei die Ausgangskomponenten der Reaktionsmischung so zugeführt werden, daß in der Misch- und Reaktionszone eine Energiedissipationsdichte von 5 bis 1000 kJoule je m<sup>3</sup> rückgeführter Reaktionsmischung plus zugeführter Aminlösung erzeugt wird.

Es ist bekannt, Isocyanate aus primären Aminen und Phosgen herzustellen. Die Umsetzung wird je nach Art der Amine entweder in der Gasphase oder in flüssiger Phase sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt (W. Siefken, Liebigs Ann. 562, 75 (1949)).

Die bekannten Verfahren besitzen zahlreiche Nachteile. Werden niedere Temperaturen bei der anfänglichen Phosgenierung (Kaltphosgenierung) angewendet, so stellt die Freisetzung großer Mengen Phosgen während der Erhöhung der Temperatur auf die Endphosgenierungstemperatur (Heißphosgenierungstemperatur) ein schwierig zu handhabendes Problem dar, das zusätzlich durch die hohe Toxizität des Phosgens erschwert wird. Nieder-temperaturverfahren sind auch mit einem anderen Nachteil behaftet, nämlich dem, daß die Reaktionsgeschwindigkeit verhältnismäßig gering ist, was zu großen Reaktionsvolumina führt. In den Zweistufenverfahren kann das Endprodukt und das in der ersten Stufe als Zwischenprodukt gebildete Carbamylchlorid mit etwas Ausgangsamin unter Bildung von substituierten Harnstoffen und Polyharnstoffen oder anderen unerwünschten Pro-

dukten reagieren. Eine Reihe der bekannten Herstellungsverfahren hat zwar beträchtliche technische Erfolge erzielt, doch besitzen alle diese Methoden den Nachteil, daß übermäßige Mengen an Polymeren und anderen unerwünschten Nebenprodukten gebildet werden. Durch die Bildung der Nebenprodukte kann die Isocyanatausbeute bzw. die Produktqualität erheblich vermindert werden.

Aus der DT-AS 1 037 444 ist ein kontinuierlich bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur arbeitendes Verfahren bekanntgeworden, bei dem ein Teil der Reaktionslösung im Kreislauf geführt wird und bei dem die Phosgenlösung vor dem Eintritt in das Reaktionsgefäß mit einer Aminlösung vermischt wird. Hierbei muß sich am Vereinigungspunkt beider Lösungen eine bestimmte Turbulenz ausbilden. Dabei können jedoch im Strömungsrohr leicht Verstopfungen auftreten, die keine Turbulenz mehr gestatten.

Nach Angaben der DT-OS 21 12 181 werden organische Isocyanate aus primären organischen Aminen und Phosgen in einem inerten organischen Lösungsmittel kontinuierlich in einem oder mehreren, Füllkörper enthaltenden Reaktionsgefäßen, vorzugsweise unter Rückführung der Reaktionsmischung, in der sogenannten Übergangsströmung hergestellt. Mit Hilfe des relativ einfachen Verfahrens gelingt es Isocyanate in hoher Raum-Zeit-Ausbeute herzustellen. Aber auch bei diesem Verfahren bereitete das Einbringen der Amine in die phosgenhaltige Reaktionslösung gewisse Schwierigkeiten, da bei manchen Aminen eine optimale Durchmischung der Ausgangskomponenten nur schwer erreicht werden kann. Werden jedoch die Reaktionskomponenten nicht ausreichend durchmischt, so entstehen Aminhydrochloride und Harnstoffe als Nebenprodukte, die sich teilweise auf den Füllkörpern absetzen und zu Verstopfungen der Füllkörpersäulen führen können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten zu entwickeln, bei dem die Ausgangskomponenten Amin und Phosgen rasch und opti-

mal durchmischt werden, bei dem die Umsetzung zu Isocyanaten in kurzer Zeit vollständig abläuft, so daß die Bildung von Nebenprodukten nahezu vollständig unterdrückt wird, und das zu hohen Isocyanatausbeuten mit hoher Reinheit der Endprodukte führt.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten aus organischen Aminen und Phosgen in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln, wobei die Reaktionslösung teilweise im Kreislauf geführt wird und das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Phosgen der im Kreislauf geführten Reaktionslösung zumischt und das erhaltene Reaktionsgemisch und die Amine oder Aminlösung der Misch- und Reaktionszone so zuführt, daß in dieser eine Energie-dissipationsdichte von 5 bis 1000 kJoule je m<sup>3</sup> rückgeführten Reaktionsgemisches plus zugeführter Aminlösung erzeugt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß die Ausgangskomponenten auf sehr einfache Weise in äußerst kurzer Zeit intensiv gemischt werden, die Phosgenierung der Amine und die Bildung der Isocyanate bei Verweilzeiten von 10 bis zu 180 Minuten erfolgt und die Isocyanate in hoher Reinheit und Ausbeuten von 88 bis 98 Gew.%, bezogen auf das eingesetzte Amin, erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ganz allgemein auf die Herstellung von organischen Isocyanaten, die durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen erhalten werden können, anwendbar. So können beispielsweise Mono-, Di- und/oder Polyisocyanate aus den entsprechenden organischen Mono-, Di- und Polyaminen hergestellt werden.

Geeignete organische Monoaminoverbindungen besitzen die Formel  $R-NH_2$ , wobei R einen gegebenenfalls substituierten, einwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder vorzugsweise aromatischen Rest mit 1 bis 20, vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet. Genannt seien beispielsweise aliphati-

sche Monoamine, wie Methylamin, Äthylamin, Butylamin, Octylamin und Stearylamin, cycloaliphatische Monoamine, wie Cyclohexylamin und insbesondere aromatische Monoamine, wie Anilin, Toluidine, Naphthylamine, Chloraniline und Anisidine.

Vorzugsweise werden jedoch die zur Herstellung von Polyurethanen technisch bedeutsamen Di- und Polyisocyanate aus den entsprechenden Di- und Polyaminen nach dem neuen Verfahren hergestellt. Geeignete Diaminverbindungen besitzen die Formel  $H_2N-R'-NH_2$ , wobei  $R'$  bedeutet einen zweiwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 18, insbesondere 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder vorzugsweise einen zweiwertigen aromatischen Rest, der aus einem oder mehreren aromatischen Kernen, die 6 bis 18 Kohlenstoffatome besitzen, besteht, die direkt miteinander verknüpft sind, oder gegebenenfalls über zweiwertige Brückenglieder, wie  $-O-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CH_2-$  und  $CH_3-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH_3$ , miteinander verbunden sind. Die Diamino- und/oder Polyaminverbindungen können einzeln oder als Mischungen verwendet werden.

Solche aliphatische, cycloaliphatische oder insbesondere aromatische Diaminverbindungen sind beispielsweise: 1,4-Diaminobutan, 1,10-Diaminodecan, 1,12-Diamino-dodecan, 1,4-Diamino-cyclohexan, 1,6-Diamino-hexan, 4,4'-Diamino-dicyclohexyl, vorzugsweise 4,4'-Diamino-diphenyl, 1,4- bzw. 1,3-Phenylendiamin, 1,5- bzw. 1,8-Naphthylendiamin und insbesondere 2,4- bzw. 2,6-Toluyldiamin und 2,2'-, 2,4'- bzw. 4,4'-Diamino-diphenylmethan.

Als Polyamine kommen beispielweise in Betracht Tri(p-aminophenyl)-methan, 2,4,6-Triamino-toluol und Kondensationsprodukte, die aus gegebenenfalls substituierten Anilinderivaten und Aldehyden bzw. Ketonen in Gegenwart von Säuren erhalten werden, wie Polyphenyl-polymethylen-polyamine.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders gut zur Herstellung von aromatischen Di- und/oder Polyisocyanaten aus den entsprechenden Aminen und wird daher hierzu auch vorzugsweise angewandt.

Als andere Ausgangskomponente wird Phosgen verwendet. Das gasförmige Phosgen kann als solches oder in Verdünnung mit unter den Reaktionsbedingungen inerten Gasen, wie Stickstoff, Kohlenmonoxid u.a. umgesetzt werden. Das Molverhältnis von Amin zu Phosgen wird zweckmäßigerweise so bemessen, daß pro  $\text{NH}_2$ -Gruppe 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1,3 bis 4 Mol, Phosgen in der Reaktionsmischung vorliegen.

Als inerte organische Lösungsmittel kommen Verbindungen in Betracht, in welchen die Amine und das Phosgen mindestens teilweise löslich sind.

Besonders bewährt haben sich chlorierte, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, p-Dichlorbenzol, Trichlorbenzole, die entsprechenden Toluole und Xylole, Chloräthylbenzol, Monochlordiphenyl,  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphthylchlorid und Phthalsäuredialkylester, wie iso-Diäthylphthalat. Die Lösungsmittel können einzeln oder als Gemische verwendet werden. Zweckmäßig wird ein Lösungsmittel verwendet, das einen niedrigeren Siedepunkt besitzt als das herzustellende Isocyanat, damit das Lösungsmittel leicht durch Destillation vom Isocyanat abgetrennt werden kann. Die Menge an Lösungsmittel wird zweckmäßig so bemessen, daß die Reaktionsmischung einen Isocyanatgehalt von 2 bis 40 Gew.%, vorzugsweise zwischen 5 und 20 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung, aufweist.

Die Amine können als solche oder gelöst in organischen Lösungsmitteln zur Anwendung kommen. Insbesondere verwendet man jedoch Aminlösungen mit einem Amingehalt von 5 bis 40 Gew.%, vorzugsweise von 10 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aminlösung.

Die Umsetzung führt man zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 90 bis 220°C, vorzugsweise von 120 bis 180°C und in einem Druckbereich von 1 bis 10 bar, vorzugsweise von 1 bis 3 bar durch. Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren angewendete



Temperatur liegt über der Zersetzungstemperatur des als Zwischenprodukt durch die Reaktion des Phosgens mit Amin gebildeten Carbamylchlorids. Einer Erhöhung des Drucks sind nur technische und gegebenenfalls sicherheitstechnische Grenzen gesetzt, wobei jedoch mit einer größeren Druckerhöhung keine Ausbeutesteigerungen mehr verbunden sind.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Reaktionslösung, die aus Lösungsmittel, gelöstem Isocyanat, Phosgen, Chlorwasserstoff sowie Nebenprodukten der Phosgenierung besteht, aus einem Reaktionsraum mittels einer Umwälzpumpe in den Reaktionsraum zurückgeführt, wobei diese rückgeführte Reaktionslösung ganz oder teilweise über eine Düse eingeleitet wird. Über den Kreislaufstrom wird der Reaktionslösung frisches Phosgen und gegebenenfalls auch phosgenhaltiges Lösungsmittel zugemischt, wobei nach einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens das frische Phosgen der Reaktionslösung nach der Abzweigung des nicht über die Düse führenden Teilstroms einverleibt wird. Auf diese Weise wird gewährleistet, daß die Gesamtmenge Frischphosgen dem Reaktionsraum über die Düse zugeführt wird. Die Aminlösung wird in den Reaktionsraum eingeleitet. Ein der gesamten Flüssigkeitsbeschickung entsprechender Volumenstrom an Reaktionslösung wird dem Kreislauf als Produktlösung zur weiteren Aufarbeitung entnommen. Zum Entweichen des bei der Phosgenierung frei werdenden Chlorwasserstoffs ist ein Entgasungsraum im Kreislauf erforderlich.

Der Reaktionsraum wird in seinen Größenabmessungen so ausgelegt, daß mittlere Verweilzeiten von etwa 10 Minuten bis 3 Stunden, vorzugsweise 15 Minuten bis 2 Stunden, bezogen auf den Volumenstrom der ausgetragenen Produktlösung, eingestellt werden können.

Die Reaktionslösung wird in einer solchen Menge im Kreislauf umgepumpt, daß das Volumenverhältnis der Gesamtmenge aus der im Kreislauf geführten Reaktionslösung plus zugesetztem Frisch-

phosgen plus gegebenenfalls zugesetztem phosgenhaltigen Lösungsmittel zur Menge an zugeführter Aminlösung 300 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 100 : 1 bis 5 : 1 beträgt.

Der Anteil des aus im Kreislauf geführter Reaktionslösung, frisch zugeführtem Phosgen und gegebenenfalls zugegebenem phosgenhaltigen Lösungsmittel bestehenden Reaktionsgemisches, der über die Düse in den Reaktionsraum geführt wird, kann zwischen 5 und 100 %, vorzugsweise 20 und 100 %, des gesamten in den Reaktionsraum gebenden Reaktionsgemisches ausmachen. Der durch die Düse geleitete Anteil des Reaktionsgemisches wird stark beschleunigt, so daß er mit hoher Relativgeschwindigkeit zum Inhalt des Reaktionsraumes als Treibstrahl aus der Düse austritt. Durch Zuführen bis an die Düsenaustrittsstelle wird die Aminlösung mit der Reaktionslösung in äußerst kurzer Zeit intensiv vermischt.

Um optimale Reaktionsgeschwindigkeiten und Isocyanatausbeuten zu erhalten, ist erfindungswesentlich, daß in der Misch- und Reaktionszone eine Energiedissipationsdichte von 5 bis 1000, vorzugsweise von 50 bis 400 kJoule je m<sup>3</sup> rückgeführten Reaktionsgemisches plus zugeführter Aminlösung herrscht. Diese Energiedissipationsdichte wird erzeugt, wenn man den durch die Düse geführten Anteil des Reaktionsgemisches mit einer Düsenaustrittsgeschwindigkeit von 1 bis 40 m/sek, vorzugsweise 5 bis 30 m/sek, und das Amin bzw. die Aminlösung mit einer Austrittsgeschwindigkeit von 0,3 bis 30 m/Sek, vorzugsweise 0,5 bis 3 m/Sek durch das Aminzuleitungsrohr der Misch- und Reaktionszone zuführt. Die Misch- und Reaktionszone ist gekennzeichnet durch den Massenstrom von zugeführtem Reaktionsgemisch und zugeführter Aminlösung, wobei die vereinigten Flüssigkeitsströme die oben angegebenen Energiedissipationsdichten aufweisen müssen. Die Misch- und Reaktionszone hat einen mittleren Durchmesser, der dem 3- bis 30-fachen, vorzugsweise 10- bis 25-fachen des mittleren Durchmessers des Treibstrahles des Reaktionsgemisches entspricht. Unter mittlerem

Durchmesser des Treibstrahles ist der Durchmesser eines flächengleichen Kreises zu verstehen, der aus den Querschnittsflächen der Düsenöffnungen, beispielsweise von Ring- oder Schlitzdüsen, der Mischzone ermittelt wird. Die Misch- und Reaktionszone kann einen konstanten oder sich in der Strömungsrichtung veränderten Querschnitt haben. Die Misch- und Reaktionszone kann in verschiedenen Formen gestaltet werden, wobei diese Form zweckmäßigerweise der verwendeten Düsenform angepaßt wird. Im allgemeinen verwendet man Kegelsegmente oder vorzugsweise zylindrische Rohre. Sofern die Misch- und Reaktionszone als zylindrisches Rohr ausgestaltet ist, soll ihre Länge das 1- bis 20-fache, vorzugsweise das 1,5- bis 5-fache ihres Durchmessers betragen. Sofern die Misch- und Reaktionszone keinen kreisförmigen oder über ihre Länge keinen konstanten Querschnitt aufweist, soll ihre Länge das 1- bis 20-fache, vorzugsweise das 1,5- bis 5-fache des hydraulischen Durchmessers betragen. Unter hydraulischem Durchmesser ist der Durchmesser eines zylindrischen Rohres zu verstehen, das bei gleichen durchgesetzten Mengen und gleicher Länge den gleichen Druckverlust zeigt wie die betreffende Misch- und Reaktionszone.

Die Misch- und Reaktionszone ist Teil des Reaktionsraums, dessen Größe durch die vorstehend genannten mittleren Verweilzeiten gekennzeichnet ist. Der Reaktionsraum muß nicht notwendigerweise als ein separates Reaktionsgefäß ausgeführt werden, sondern kann z.B. auch als Reaktionsrohr ausgebildet und Teil des Kreislauf-Leitungssystems sein.

Der Entgasungsraum zum Entweichen des bei der Phosgenierung entstehenden Chlorwasserstoffs ist zweckmäßig aber nicht notwendigerweise über dem Reaktionsraum angeordnet. Wird als Reaktionsraum ein separates Reaktionsgefäß verwendet, so bietet es sich an, als Entgasungsraum den Oberteil dieses Gefäßes zu verwenden und das Phosgen und Lösungsmitteldämpfe enthaltende Chlorwasserstoffgas an dieser Stelle abzuziehen. Statt dessen kann jedoch auch ein separates Entgasungsgefäß im Kreislaufsystem dem Reaktionsraum nachgeschaltet sein.

709851/0024

- 9 -

ORIGINAL INSPECTED

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird anhand der Zeichnung nochmal näher erläutert.

In der Zeichnung bedeuten:

- I Reaktionsgefäß
- II Umlaufpumpe
- III Wärmeaustauscher
- IV Treibstrahldüse
- V Ventile zur Aufteilung des rückgeführten Reaktionsgemisches
- VI Kondensator

- 1. Ableitung der Reaktionslösung
- 2. Kreislaufleitung für Reaktionslösung
- 3. Zuleitung für phosgenhaltiges Lösungsmittel
- 4' und 4'' Zuleitung für Phosgen
- 5. Zuleitung des Reaktionsgemisches aus Reaktionslösung (2) und zugeführten Strömen (3) und (4) bzw. (4'')
- 6. Zuleitung für das Amin bzw. die Aminlösung
- 7. Dampfableitung für Chlorwasserstoff, Phosgen und Lösungsmittel
- 8. Rückführung an kondensiertem Lösungsmittel und Phosgen
- 9. Ableitung für Phosgen und Chlorwasserstoff
- 10. Ableitung für die Isocyanatlösung.

Durch die Leitung (1) wird aus dem Reaktionsgefäß (I), das ganz oder vorzugsweise teilweise, mindestens jedoch mit soviel Reaktionslösung gefüllt ist, daß die Treibstrahldüse (IV) vollständig in die Reaktionslösung eintaucht, über eine Umlaufpumpe (II) und einen Wärmeaustauscher (III) Reaktionslösung gepumpt, wobei frisches Phosgen durch die Zuleitung (4''), vorzugsweise jedoch (4') und gegebenenfalls phosgenhaltiges Lösungsmittel durch die Zuleitung (3) der Reaktionslösung zugemischt wird. Durch die Zuleitung (5) wird das aus Reaktionslösung (1) und den zugemischten Strömen (3) und gegebenenfalls (4'') bestehende Reaktionsgemisch mittels der beiden Ventile (V) aufgeteilt. Ein Teil kann direkt in das Reaktionsgefäß geführt werden, der andere wird - vorzugsweise nach der Zuführung von Frischphosgen durch Zuleitung (4') - der Düse (IV) zugeführt und stark beschleunigt

in Form eines Treibstrahls in die Reaktionslösung eingedüst. Die Aminlösung bzw. gegebenenfalls das Amin wird durch die Zuleitung 6 eingebracht und mit dem Reaktionsgemisch in der Misch- und Reaktionszone intensiv gemischt und zur Reaktion gebracht. Durch die Ableitung (7) entweichen die flüchtigen Bestandteile, nämlich Chlorwasserstoff, überschüssiges gasförmiges Phosgen und Lösungsmitteldampf, in einen Kondensator (VI). Das Lösungsmittel und der überwiegende Teil des Phosgens wird dort kondensiert und durch die Lösungsmittel-Phosgenrückführung (8) in das Reaktionsgefäß (I) zurückgeleitet, während das gasförmige Chlorwasserstoff-Phosgengemisch über die Ableitung (9) abgeführt, nach bekannten Methoden getrennt und das Phosgen isoliert wird. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte isocyanathaltige Reaktionslösung wird durch die Ableitung 10 abgezogen und mit Hilfe üblicher Reinigungsmethoden aufgearbeitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die folgenden Beispiele erläutert:

#### Beispiele

Die Verfahrensanordnung ist aus der Zeichnung zu ersehen. Als Reaktionsgefäß (I) wird ein beheizter 2000 ml Glasautoklav mit einem Innendurchmesser von 12 cm verwendet. Die Reaktionslösung wird mit Hilfe einer Kreispumpe (II) durch einen Wärmetauscher (III) umgepumpt. Nach dem Wärmetauscher (III) werden phosgenhaltiges Lösungsmittel (3) aus der Aufarbeitung der Produktlösung sowie flüssiges Frisch-Phosgen (4') je über ein T-Stück in die Reaktionslösung eingebracht. Das hierbei erhaltene phosgenhaltige Reaktionsgemisch wird durch Einstellung der Ventile (V) ganz oder teilweise durch eine Treibstrahldüse, die einen Innendurchmesser von 0,9 - 1,8 mm aufweist und in die Reaktionslösung im Reaktionsgefäß (I) eintaucht, eingedüst. Die Aminlösung wird durch ein Zuleitungsrohr von 0,5 - 1,0 mm Durchmesser dem Treibstrahl einverleibt. Zu Beginn der Umsetzung wird das Reaktionsgefäß (I) und der Kreislaufstrom mit 1000 ml mit Phosgen gesättigtem o-Dichlorbenzol beschickt.

709851/0024

Die zur Herstellung der Isocyanate verwendeten Amine, die Durchflußmengen, Reaktionsbedingungen und Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

Beispiele	1	2	3	4	5	6
Durchmesser der Treibstrahldüse	[mm]	1,8	1,0	1,8	1,0	1,0
Durchmesser der Aminzuleitung	[mm]	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0
Flüssigkeitsvolumen im Reaktionsgefäß	[ml]	1000	1000	1000	1000	1000
Amin		Gemisch aus 2,4- u. 2,6-Toluyldiamin (80 : 20)	analog Beispiel 1	1,5-Diaminonaphthalin	n-Phenylendiamin	Gemisch aus Diaminodiphenylmethan u. Polyphenylpolymethylenpolyaminen
Amingehalt in der Basenlösung	[g]	20	10	20	20	20
Temperatur der Basenlösung	[°C]	85	85	90	75	60
Zufuhr an Basenlösung (6)	[g/h]	1000	1000	1000	1000	1200
Zufuhr an Phosgen (4)	[g/h]	470	250	550	710	300
Umlaufmenge an Reaktionslösung durch die Umlaufpumpe (2)	[ml/h]	40 000	45 000	40 000	35 000	30 000
Durchlaufmenge durch Treibstrahldüse IV	[ml/h]	40 000	45 000	20 000	15 000	30 000
Lineargeschwindigkeit des Treibstrahls	[m/s]	19	5,3	7,7	5,8	11,5
Geschwindigkeit der Aminzufuhr	[m/s]	1,5	1,5	0,39	0,39	0,46
Temperatur des Reaktionsgefäßes	[°C]	150	140	155	150	150
Druck im Reaktionsgefäß	[bar]	2	2	3	5	2,5
Druck in der Zuleitung (5) vor der Treibstrahldüse (IV)	[bar]	5	3,8	6	7	4,5
Lösungsmittel-Phosgen-Rückführung (8) aus dem Kondensator (VI); 85 flüssiges COCl <sub>2</sub>	[g/h]	1000	500	1200	1100	2600
Phosgenhaltiges Lösungsmittel (4); 10 Gew.-% Phosgen	[g/h]	500	500	500	600	1000
Laufzeit	[h]	36	24	28	48	36
Ausbeute an Isocyanat	[g]	98	95	88	92	94
Isocyanat		2,4-, 2,6-Toluyldiisocyanatgemisch	2,4-, 2,6-Toluyldiisocyanat	1,5-Naphthylendiisocyanat	1,4-Phenylendiisocyanat	rohes MDI

709851/0024

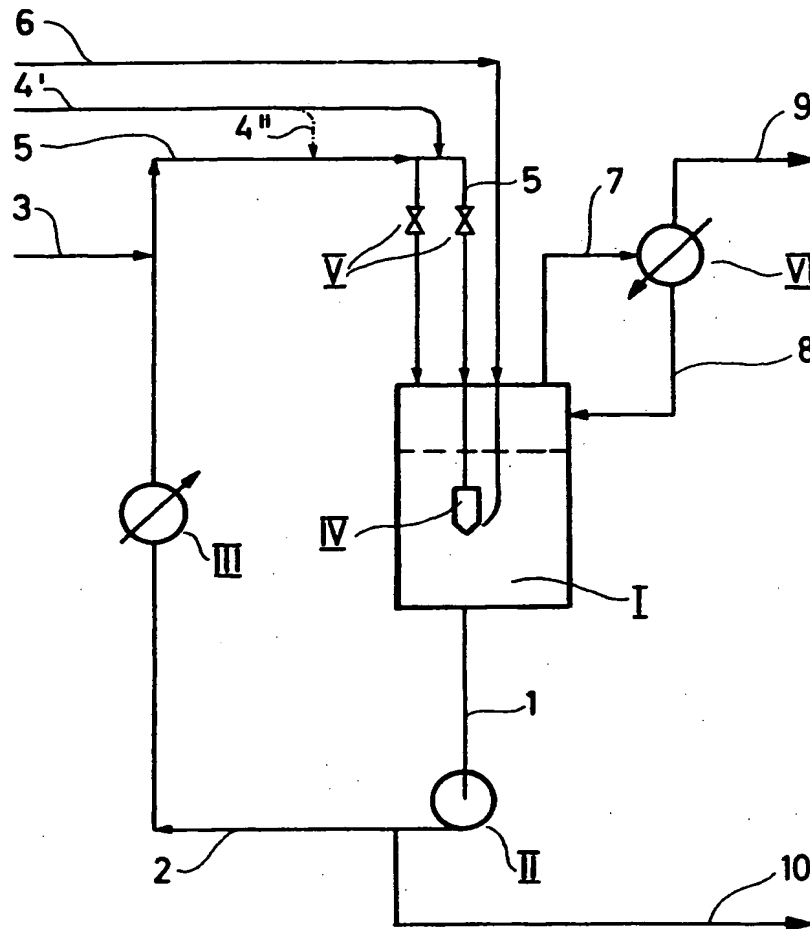
2624285

- 15 -

2624285

Nummer:  
Int. Cl. 2:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

26 24 285  
C 07 C 119/048  
31. Mai 1976  
22. Dezember 1977



709851/0024

227 / 75